

PROCESS FOR THE PREPARATION OF PIGMENTED POLYOLEFIN FIBERS

Patent number: DE2044342
Publication date: 1971-03-18
Inventor:
Applicant:
Classification:
- international: D01F7/02
- european: C08J3/205D2, D01F6/04
Application number: DE19702044342 19700908
Priority number(s): IT19690021911 19690911

Also published as:

US3681280 (A1)
 NL7013194 (A)
 GB1306460 (A)
 FR2061145 (A5)
 ES383519 (A)

[more >>](#)

Abstract not available for DE2044342

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2002/N-002
5581 * 132

(52)

Deutsche Kl.: 29 b. 3/65

(10)
(11)**Offenlegungsschrift 2044 342**(21)
(22)
(23)
(24)Aktenzeichen: P 20 44 342.9
Anmeldestag: 8. September 1970

Offenlegungstag: 18. März 1971

Ausstellungsriorität: —

(30)
(31)
(32)
(33)
(34)Unionspriorität
Datum: 11. September 1969
Land: Italien
Aktenzeichen: 21911 A-69

(54)

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung pigmentierter Polyoleinfasern

(61)
(62)
(71)Zusatz zu: —
Ausscheidung aus: —
Anmelder: Montecatini Edison S. p. A., Mailand (Italien)**BEST AVAILABLE COPY**

(63)

Vertreter: Schalk, W., Dr.; Wirth, P., Dipl.-Ing.; Dannenberg, G. E. M., Dipl.-Ing.; Schmid-Kowarzik, V. Dr.; Weinhold, P., Dr.; Gudel, D., Dr.; Patentanwälte, 6000 Frankfurt
Als Erfinder benannt: Beghelli, Benito; Vacanti, Francesco; Guerani, Giampaolo; Terni (Italien)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 2044 342

DR. W. SCHALK · DIPLO.-ING. P. WIRTH · DIPLO.-ING. G. DANNENBERG
DR. V. SCHMIED-KOWARZIK · DR. P. WEINHOLD · DR. D. GUDEL

6 FRANKFURT AM MAIN
GR. ESCHENHEIMER STRASSE 39

SK/SK
Case Nr. 0.1166

Montecatini Edison S.p.A.
Foro Bonaparte 31
Mailand / Italien

Verfahren zur Herstellung pigmentierter Polyolefinfasern

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung pigmentierter Polyolefinfasern. Sie bezieht sich insbesondere auf ein Verfahren zur Herstellung pigmentierter Polyolefinfasern mit einer sehr feinen und einheitlichen Verteilung des verwendeten Pigmentes.

Bei der Herstellung pigmentierter Polyolefinfasern wird allgemein so verfahren, daß man in das Polymerisat vor dem Strangpressen ein oder mehrere organische oder anorganische Farb-pigmente einverleibt, die unter den beim Verspinnen angewendeten Arbeitsbedingungen thermisch stabil sind und auf das Polymerisat keine zersetzende Wirkung ausüben.

Mit diesem Verfahren erhält man im allgemeinen keine gute Dispergierung des Pigmentes im Polyolefin. Da die Pigmentteilchen weiterhin ziemlich grob sind, treten beim Verspinnen beträchtliche Schwierigkeiten auf, wie das Verstopfen der Filter und Löcher des Spinnkopfes, die Entwicklung von Gasen, das Brechen der aus dem Spinnkopf austretenden Fäden usw.

109812/1688

B&D ORIGINAL

Es sind verschiedene Verfahren zur Verbesserung einer feinen Dispergierung von Pigmenten im Polyolefin vorgeschlagen worden, von denen jedoch keines bisher zufriedenstellende Ergebnisse erzielt hat. So wurde z.B. vorgeschlagen, die Polyclolefine im pulverförmigen Zustand mit flüssigen Dispersionen der Pigmente zu mischen, wobei die Flüssigkeit anschließend durch Trocknen entfernt wurde. Dieses Trocknungsverfahren bewirkt jedoch die teilweise erneute Agglomeration der Pigmentteilchen mit einer entsprechenden Verminderung der Feinheit der Pigmentdispersion der polymeren Masse und somit in den daraus erhaltenen Fasern.

Erfnungsgemäß wurde nun überraschenderweise festgestellt, daß die Erzielung einer sehr feinen und einheitlichen Dispergierung des Pigmentes im Polyolefin bei gleichzeitiger Vermeidung einer erneuten Agglomeration der Pigmentteilchen möglich ist, indem man das Polyolefin in geschmolzenem Zustand mit flüssigen Dispersionen des Pigmentes mischt und die in die geschmolzene Masse einverleibte Flüssigkeit erst entfernt, wenn die Dispergierung des Pigmentes im geschmolzenen Polyolefin das Maß äußerster Feinheit erreicht hat. (Die Größe der Pigmentteilchen ist im allgemeinen unter einem Micron.)

Tatsächlich wurde überraschenderweise festgestellt, daß eine derartige Entfernung der Flüssigkeit keine erneute Agglomeration des Pigmentes bewirkt, da dieses bereits im geschmolzenen Polyolefin fein dispergiert ist.

In einer praktischen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird es bevorzugt, daß beim Vermischen des geschmolzenen Polyolefins mit dem Pigment dieses immer durch die Flüssigkeit, in welcher es dispergiert ist, benetzt ist. Unter diesen Bedingungen ist das Pigment tatsächlich sehr

BAD ORIGINAL

109812 / 1688

! AVAILABLE COPY

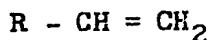
krümelig, angemischt nicht erneut, unterliegt keiner elektrostatischen Aufladung und dispergiert mit äußerster Leichtigkeit und Geschwindigkeit in der geschmolzenen Polyolefinmasse.

Wie oben erwähnt, muss die Zugabe der Pigmentdispersion zum Polyolefin erfolgen, wenn sich letzteres im geschmolzenen Zustand befindet. Daher ist es zweckmäßig, dieses Mischen während der Granulierungs- oder Spinnstufe durchzuführen.

Im letztgenannten Fall können Schneckenstrangpressen verwendet werden, die mit einer Einspritzvorrichtung und einem Entgasungsverschlußventil versehen sind. Bei derartigen Strangpressen wird die flüssige Pigmentdispersion durch die Einspritzvorrichtung in das in der Strangpresse enthaltene, geschmolzene Polyolefin eingeführt, und die Flüssigkeit wird anschließend durch das Entgasungsventil entfernt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden Polyolefine verwendet, die im wesentlichen aus isotaktischen Makromolekülen bestehen, die durch Niederdruck-Polymerisation mit stereospezifischen Katalysatoren erhalten wurden.

Als kristallines Polyolefin wird vorzugsweise ein im wesentlichen aus isotaktischen Makromolekülen bestehendes, durch stereospezifische Polymerisation von Propylen erhaltenes ^{ein} Polypropylen oder kristallines Propylen/Athylen-Mischpolymerisat mit einem vorherrschenden Propylengehalt verwendet. Weiterhin sind allgemein solche kristallinen Polyolefine erfindungsgemäß geeignet, die aus Monomeren der Formel:



erhalten wurden, in welchen R für eine Alkyl- oder Arylgruppe oder ein Wasserstoffatom steht, wie z.B. Polyäthylen, Polypropylen, Polybuten-1,

Polypenten-1, Polyhexen-1, Poly-4-methylpenten-1, Polyocten-1, Polystyrol usw.

Als Pigmente, die, wie oben erwähnt, in Form flüssiger Dispersionen verwendet werden, sind organische oder anorganische Pigmente allein oder in Mischung miteinander geeignet; sie sollen eine hohe thermische Stabilität aufweisen und frei von einer zersetzen Wirkung bezüglich des Polymerisates sein. Solche Pigmente sind z.B. die Azopigmente, die Phthalocyanine, die verschiedenen Küpenfarbstoffe, die Lackfarbstoffe, Titandioxyd, die Eisendioxydpigmente, Ruß usw.

Die Pigmentdispersion kann nach bekannten Verfahren unter Verwendung bekannter Mischerarten erhalten werden, wie z.B. ein Kottoff-Sirenen-ischer. Gewöhnlich werden zur Herstellung dieser Dispersionen die Pigmente pulverförmigen Zustand verwendet, wie er entweder durch ihre Herstellung oder durch anschließendes Vermahlen erzielt wurde.

Es ist auch möglich, den aus der Pigmentherstellung vor dem Trocknen stammenden Filterkuchen direkt zu verwenden.

Als Flüssigkeit zur Herstellung der Dispersionen können Wasser oder organische Lösungsmittel verwendet werden. Unter den letzteren werden die flüchtigeren und mit Wasser mischbaren Lösungsmittel bevorzugt. Zu diesen Zweck geeignet sind Alkohole und Ketone mit niedrigem Molekulargewicht, wie Methylalkohol, Äthylalkohol, Isopropylalkohol, Aceton usw.

Die Pigmentkonzentration der flüssigen Dispersionen ist nicht entscheidend und kann in weiten Grenzen variieren. Im allgemeinen liegen diese Konzentrationen jedoch zwischen 10-60 Gew.-%.

BAD ORIGINAL

109812 / 1688

Den Polyolefinen können vor oder nach der Pigmentzugabe Stabilisatoren, Mattierungsmittel, antistatische Mittel und andere Hilfsmittel zugefügt werden.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung, ohne sie zu beschränken.

Beispiel 1

Durch Mischen der folgenden Materialien in einem Kottoff-Sirenenmischer bei Zimmertemperatur wurde eine Pigmentdispersion hergestellt:

Methanol	77,8 kg
Cromoftal BR Rotpigment (C.I. pigment red 144)	22,2 kg

Dann wurde die Dispersion in einer Kolloidmühle vom Koruma-Typ fein vermahlen. Dann wurde die so erhaltene Pigmentdispersion mittels einer Zahnraddpumpe unter den folgenden Arbeitsbedingungen in einen Granulator einge führt, der mit Polypropylen (Schmelzindex = 18, Aschengehalt = 0,001 %, Rückstand nach Extraktion mit Heptan = 97 %) beschickt wurde:

inerte Gasatmosphäre	Stickstoff
Schnekkentemperatur	210 °C.
Polypropylenbeschickungsgeschwindigkeit	70 kg/std
Beschickungsgeschw.d.Pigmentdispersion	9,450 kg/std
Durchmesser der beiden Strangpreßschnecken	83 mm
Schneckengeschwindigkeit	80 Umdr./min
abs. Druck am Entgasungsventil	100 mm Hg

Wie festgestellt wurde, war das so erhaltene Granulat eine sehr homogene Mischung, und die Pigmentdispergierung in der Polypropylenmasse war äußerst fein und von Klumpen frei, wie aus der photographischen Vergrößerung eines Querschnittes eines derartigen Granulates ersichtlich war.

Dann wurde das Granulat unter den folgenden Arbeitsbedingungen versponnen:

Spinnkopf mit 254 Löchern, Lochdurchmesser = 0,8 mm, Lodlänge 16 mm

Schneckentemperatur 280°C.

Spinnkopftemperatur 265°C.

maximaler Druck 40 kg/cm²

Aufwickelgeschwindigkeit 800 m/min

Die nach Verstrecken in Wasserdampf bei 130°C. mit einem Verstreckungsverhältnis von 4,8:1 erhaltene Faser war in einem intensiven, einheitlichen Rot angefärbt.

B e i s p i e l 2

Durch Mischen in einem Kottoff-Mischer bei Zimmertemperatur wurde aus den folgenden Materialien eine Pigmentdispersion hergestellt:

Methanol	71,5 kg
Cromoital GF grün (C.I. pigment green 7)	25,530 kg
Craftole RCL gelb (C.I. pigment yellow 83)	1,190 kg
Eisenoxyd (C.I. pigment red 101)	1,780 kg

Dann wurde die Dispersion in einer ALMILAL-Kolloidmühle fein vermahlen. Die so erhaltene Pigmentdispersion wurde unter den folgenden Arbeitsbedingungen mittels einer Zahnrad-Pumpe in einen Granulator eingeführt, der mit Polypropylen (Schmelzindex = 18, Aschengehalt = 0,001 %, Rückstand nach Extraktion mit Heptan = 97 %) beschickt wurde:

inerte Gasatmosphäre	Stickstoff
Schneckentemperatur	210°C.
Polypropylenbeschickungsgeschwindigkeit	70 kg/std
Beschickungsgeschw.d.Pigmentdispersion	11,760 kg/std
Durchmesser der Strangpreßschnecken	83 mm
Geschwindigkeit d.Strangpreßschnecken	80 Umdr./min
abs. Druck am Entgasungsventil	110 mm Hg

FAD ORIGINAL

109812/1688

- 7 -

Das erhaltene Granulat war eine sehr homogene Mischung, und die Dispersion des Pigmentes in der Polypropylenmasse war äußerst fein und frei von Agglomeraten.

Dann wurde das Granulat unter den folgenden Bedingungen versponnen:

Spinnkopf mit 254 Löchern, Lochdurchmesser = 0,8 mm	Lochlänge = 16 mm
Schneckentemperatur	280°C.
Spinnkopftemperatur	280°C.
maximaler Druck	40 kg/cm ²
Aufwickelgeschwindigkeit	800 m/min

Die nach dem Vorstrecken in Wasserdampf bei 130°C. mit einem Verstreckungsverhältnis von 4,8:1 erhaltene Faser war in einem intensiven und einheitlichen Grün angefärbt.

Beispiel 3

Durch Mischen der folgenden Materialien in einem Kottoff-Mischer bei Zimmertemperatur wurde eine Pigmentdispersion hergestellt:

Wasser	37,5 kg
Äthylalkohol	37,5 kg
Rubyno Vulcafix V (C.I. pigment red 57)	7,250 kg
Schwarz Delussa FSI (C.I. pigment black 7)	0,400 kg
Nylofilblau ELL (C.I. pigment blue 15)	17,350 kg

Dann wurde diese Dispersion in einer Koruna-Kolloidmühle fein vermahlen. Die so erhaltene Pigmentdispersion wurde unter den folgenden Arbeitsbedingungen durch eine Zahnräder-Pumpe in einen Granulator einzeführt, der mit Polymerschalen (Schmelzindex = 18, Aschengehalt = 0,001 %, Rückstand nach Extraktion mit Heptan = 97 %) beschickt wurde:

inerte Gasatmosphäre	Stickstoff
SchneckenTemperatur	210°C.
Polypropylenbeschickungsgeschwindigkeit	70 kg/std
Beschickungsgeschwindigkeit der Pigmentdispersion	10 kg/std
Durchmesser der Strangpreßschnecken	83 mm
SchneckenGeschwindigkeit	80 Umdr./min
abs. Druck am Entgasungsventil	110 mm Hg

Das so erhaltenen Granulat war eine sehr homogene Mischung, und die Pigmentdispersion in der Polypropylenmasse war äußerst fein und frei von Agglomeraten.

Dann wurde das Agglomerat unter den folgenden Arbeitsbedingungen verarbeitet:

Spinnkopf mit 254 Löchern, Lochdurchmesser = 0,8 mm Lochlänge = 16 mm	280°C.
SchneckenTemperatur	265°C.
SpinnkopfTemperatur	
maximaler Druck	40 kg/cm ²
Aufwickelgeschwindigkeit	800 m/min

Die nach dem Verstreichen in Wasserdampf bei 130°C. mit einem Verstreckungsverhältnis von 4,8:1 erhaltene Faser war in einem intensiven und einheitlichen Blau angefärbt.

Beispiele 4

In einem mit Propellerührer versehenen Gefäß wurde die folgende Dispersion hergestellt:

Methylalkohol	75 kg
Nylofilblau BLL (C.I. pigment blue 15)	25 kg

BAD ORIGINAL

109812 / 1688

- 9 -

Die Dispersion wurde in einer Koruma-Kolloidmühle fein vermahlen und dann mittels einer Pumpe in eine Zwillingsschraubenstrangpresse eingeführt, die mit pulverförmigem Polypropylen beschickt wurde. Die Strangpresse war unmittelbar an einen Spinnkopf angeschlossen, und das pigmentierte Polyolefin wurde in Form einer Faser stranggepreßt.

Das Verspinnen erfolgte unter folgenden Bedingungen:

Polypropylenbeschickungsgeschwindigkeit (Schmelzindex = 18)	60 kg/std
Beschickungsgeschw.d.Pigmentdispersion	5 kg/std
Strangpressentemperatur	230°C.
Durchmesser der Strangpreßschnecken	83 mm
Schneckengeschwindigkeit	70 Umdr./min
abs. Druck am Entgasungsventil	110 mm Hg
Spinnkopftemperatur	230°C.
Anzahl der Spinnkopflöcher	7360
Durchmesser der Spinnkopflöcher	0,7 mm
Länge " "	3 mm
Aufwickelgeschwindigkeit (Spinngeschwindigk.)	35 m/min

Die nach dem Verstrecken in Wasserdampf bei 100°C. bei einem Verstreckungsverhältnis von 3,4:1 erhaltene Faser war in einem intensiven und einheitlichen Blau eingefärbt.

B e i s p i e l 5

Durch Vermischen in einem Sirenenmischer wurde eine Pigmentdispersion aus folgenden Materialien hergestellt:

Äthylalkohol	75 kg
Cromoftal GF grün (C.I. pigment green 7)	25 kg

Die Dispersion wurde in einer Admiral-Kolloidmühle fein vermahlen und dann mittels einer Pumpe in eine mit Polyäthylen beschickte Einfachschraubenstrangpresse eingeführt. Die Arbeitsbedingungen waren wie folgt:

109812/1688

BAD ORIGINAL

Strangpressendurchmesser	45 mm
Temperatur d.Strangpressschnecke	240°C.
Schmelzindex des Polyäthylen	1,2
abs. Druck am Entgasungsventil	110 mm Hg
Polyäthylenbeschickungsgeschwindigkeit	20 kg/std
Beschickungsgeschw.d.Pigmentdispersion	0,8 kg/std

Das Granulat war eine sehr feine Mischung, und die Pigmentdispersion in der Polyäthylenmasse war äußerst fein. Dann wurde dieses Granulat durch die Löcher eines Spinnkopfes stranggepreßt, die so erhaltenen Fäden abgekühlt und verstreckt, wobei die Bedingungen wie folgt waren:

Durchmesser der Spinnstrangpresse	45 mm
Verhältnis von Länge:Durchmesser der Strangpressschnecke	20
Geschwindigkeit der Strangpressschnecke	100 Umdr./min
Schneckentemperatur	260°C.
Spinnkopftemperatur	150°C.
Lochdurchmesser im Spinnkopf	1 mm
Anzahl der Spinnkopflöcher	80
Fließgeschwindigkeit d.Strangpresse	22 kg/std
Aufwickelgeschwindigkeit	100 m/min
Verstreckungstemperatur	99°C.
Verstreckungsverhältnis	8,5:1

Die nach dem Verstrecken erhaltenen Monofils hatten einen Durchmesser von 0,25 mm, waren in einem intensiven und einheitlichen Grün angefärbt und zeigten eine sehr feine Dispersierung des Pigmentes im Polyolefin.

END ORIGINAL

109812/1688

Beispiel 6

Ein genauso Beispiel 5 hergestelltes Granulat wurde durch eine einfache Schneckenstrangpresse, die mit einem Strangpreßkopf zur Filmherstellung versehen war, stranggepreßt und unter den folgenden Arbeitsbedingungen zu einem Film verarbeitet:

Temperatur der Strangpressschnecke	300°C.
Temperatur des Strangpreßkopfes	290°C.
Füllgeschwindigkeit	50 kg/std
Umdrehungsgeschw.d.Strangpresse	100 Umdr./min
Aufwickelgeschwindigkeit d. Filmes	70 m/min

Der so erhaltene Film war intensiv und einheitlich grün angefärbt und sehr durchsichtig, was auf der äußerst feinen Pigmentdispersion in der Polyolefinmasse beruht.

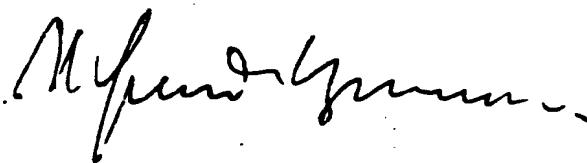
109812/1688

END ORIGINAL

Patentansprüche

- 1.- Verfahren zur Herstellung pigmentierter Fasern, Filme und anderer geformter Gegenstände aus Polyolefinen durch Granulierung und Verröhrung des pigmentierten Polymerisates, dadurch gekennzeichnet, daß das pigmentierte Polymerisat hergestellt wird, indem man das Polyolefin in geschmolzenem Zustand mit einer flüssigen Dispersion des Pigmentes mischt und die in die geschmolzene Masse einverleibte Flüssigkeit erst eliminiert, wenn die Pigmentdispersierung im geschmolzenen Polyolefin ein Maß äußerster Feinheit erreicht hat.
- 2.- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischen des geschmolzenen Polyolefins mit der flüssigen Pigmentdispersion während der Granulierungs- oder Verspinnstufe durchgeführt wird.
- 3.- Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß wässrige Pigmentdispersionen verwendet werden.
- 4.- Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Pigmentdispersionen in organischen Lösungsmitteln verwendet werden.
- 5.- Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Polyolefine im wesentlichen aus isotaktischen Makromolekülen bestehen.
- 6.- Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß im wesentlichen aus isotaktischen Makromolekülen bestehendes Polypropylen oder ein kristallines Propylen/Athylen-Mischpolymerisat mit einem vorherrschenden Propylengehalt verwendet wird.

Der Patentanwalt:



109812/1688

BAD ORIGINAL

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)